

**LOW THERMAL EXPANSION CORDIERITE AGGREGATE AND ITS BONDED BODY**

**Patent number:** JP7101772  
**Publication date:** 1995-04-18  
**Inventor:** ICHII TOMOKO; others: 02  
**Applicant:** A G TECHNOL KK  
**Classification:**  
- **international:** C04B35/195; C03C10/08  
- **european:**  
**Application number:** JP19940151281 19940701  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP7101772**

**PURPOSE:** To obtain cordierite aggregate and its bonded body having a low coefft. of thermal expansion in spite of the thick shape and excellent in thermal shock resistance.

**CONSTITUTION:** Glass granules having a compsn. similar to that of cordierite, few defects and  $\geq 1$  mm diameter are crystallized to obtain the objective aggregate having 50  $\mu$ m average grain diameter. This aggregate and its bonded body exhibit hysteresis in the thermal expansion characteristics as the temp. is raised and dropped and the average coefft. of thermal expansion between room temp. and 1,000 deg.C is  $\leq 10 \times 10^{-7} / \text{deg.C}$ .

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【物件名】

甲第5号証

BEST AVAILABLE COPY

【添付書類】

16



169

甲第5号証

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-101772

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/195

C 0 3 C 10/08

// B 0 1 D 39/20

D

C 0 4 B 35/ 16

A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平6-151281

(22) 出願日

平成6年(1994)7月1日

(31) 優先権主張番号

特願平5-219033

(32) 優先日

平5(1993)8月11日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人

392002208

エイ・シー・テクノロジー株式会社

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町松原1150番地

(72) 発明者

市居 朋子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者

鈴木 恵一朗

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者

奥宮 正太郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

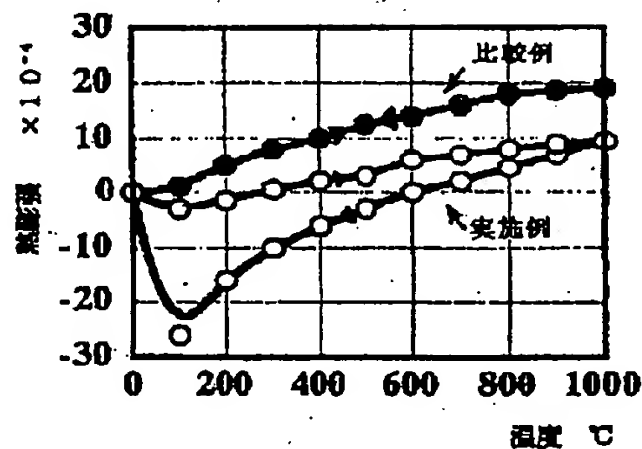
(74) 代理人

弁護士 泉名 龍治

(54) 【発明の名称】 低熱膨張コーディエライト質骨材及びその結合体

(57) 【要約】

【目的】 厚肉でも熱膨張率が小さく、耐熱衝撃性が優れたコーディエライト質骨材及びその結合体を提供する。

【構成】 概ねコーディエライト組成を有し、欠陥の少ない粒径1mm以上のガラス粒子を結晶化して、結晶の平均結晶粒径が50 $\mu$ m以上の骨材を得る。この骨材及びその結合体は、昇降温にともない熱膨張特性にヒステリシスを示し、室温と1000 $^{\circ}$ Cの間の平均熱膨張率が $10 \times 10^{-7}/^{\circ}$ C以下である。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平7-101772

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】コーディエライト結晶から主としてなり、コーディエライト結晶の組織に概ね配向性がなく、コーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上であり、昇降温にともなう熱膨張特性にヒステリシスを示し、室温と $1000^\circ\text{C}$ の間の平均熱膨張率が $10\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする低熱膨張コーディエライト質骨材。

【請求項2】コーディエライト結晶の平均結晶粒径が $80\mu\text{m}$ 以上であり、室温と $1000^\circ\text{C}$ の間の平均熱膨張率が $9\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下である請求項1に記載の低熱膨張コーディエライト質骨材。

【請求項3】コーディエライト結晶の平均結晶粒径が $400\mu\text{m}$ 以上であり、室温と $1000^\circ\text{C}$ の間の平均熱膨張率が $7\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下である請求項1又は2に記載の低熱膨張コーディエライト質骨材。

【請求項4】コーディエライト質骨材が欠陥の少ないガラス粒子を結晶化して得られたものである請求項1～3のいずれかに記載の低熱膨張コーディエライト質骨材。

【請求項5】コーディエライト質骨材60重量%以上と粉末を原料とする結合部からなり、昇降温にともなう熱膨張特性にヒステリシスを示し、室温と $1000^\circ\text{C}$ の間の平均熱膨張率が $10\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下である結合体であって、該コーディエライト質骨材がコーディエライト結晶から主としてなり、該コーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上であり、骨材中のコーディエライト結晶の組織に概ね配向性がないことを特徴とする低熱膨張コーディエライト質結合体。

【請求項6】結合体の室温と $1000^\circ\text{C}$ の間の平均熱膨張率が $9\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下であり、結合体を構成する骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径が $80\mu\text{m}$ 以上である請求項5に記載の低熱膨張コーディエライト質結合体。

【請求項7】概ねコーディエライト組成を有する溶融物を急速冷却して欠陥の少ないガラス粒子とし、粒径が概ね $1\text{mm}$ 以上の該ガラス粒子を $1100\sim 1420^\circ\text{C}$ においてコーディエライトに結晶化してコーディエライト結晶の平均結晶粒径を $50\mu\text{m}$ 以上とし、室温と $1000^\circ\text{C}$ の間の平均熱膨張率が $10\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下の骨材とすることを特徴とする低熱膨張コーディエライト質骨材の製造方法。

【請求項8】概ねコーディエライト組成を有する溶融物を急速冷却して欠陥の少ないガラス粒子とし、粒径が概ね $1\text{mm}$ 以上の該ガラス粒子を $1100\sim 1420^\circ\text{C}$ においてコーディエライトに結晶化してコーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の骨材とし、粒度調整した該骨材60重量%以上と結合部を形成する粉体とを含む混合粉体を成形かつ結合し、室温と $1000^\circ\text{C}$ の間の平均熱膨張率が $10\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下である結合体とすることを特徴とする低熱膨張コーディエライト質結

2

## 合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高温含塵ガスのフィルタ用等に好適な低熱膨張コーディエライト質骨材及びその結合体に関する。

【0002】

【従来の技術】コーディエライト質セラミックスは $1300^\circ\text{C}$ 以上の耐熱性を有するとともに、熱膨張率が小さく耐熱衝撃性に優れている。このため、自動車の排気ガス浄化用触媒を担持するハニカム担体として使用されている。一方、ディーゼル機関の排気ガス中のバティキュレート除去するフィルタや石炭の燃焼ガスを除塵する高温ガス用フィルタに使用する検討が進められている。

【0003】コーディエライト質セラミックスの一般的な製造方法として、粘土、滑石、アルミナなどの粉末を原料とする成形体を焼成し、焼結と同時に固相反応させてコーディエライト結晶とする焼成法、ゾル-ゲル法によるガラスや溶融法によるガラスを結晶化する結晶化ガラス法、あるいはこれらガラス粒子を予め結晶化したコーディエライト質骨材を主原料として成形して結合（焼結の他、セメントなどの結合剤による固化を含む）する方法が知られている。

【0004】コーディエライト結晶には $\alpha$ 型（六方晶系）と $\beta$ 型（斜方晶系）がある。いずれの結晶においても $c$ 軸方向について負の熱膨張を示し、他の軸方向については両者とも概ね同じ程度の大きさの正の熱膨張を示すことが知られている。

【0005】また、従来の製造方法によるコーディエライト質セラミックスの室温と $1000^\circ\text{C}$ の間の平均熱膨張率（以下単に平均熱膨張率という）は、通常 $20\times 10^{-7}\sim 25\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲にある。この平均熱膨張率は上記の各結晶軸についての熱膨張率を算術平均した値と概ね一致する。

【0006】一方、粘土鉱物など劈開性のある結晶の鱗片状の粒子からなる粉末原料をハニカム形状に押し出し成形して焼成すると、負の熱膨張率を有するコーディエライト結晶の $c$ 軸方向が押し出されたハニカムの壁面に平行に配向した焼結体を得られ、壁面に平行な方向で $4\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下、ときには $5.6\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下という小さい平均熱膨張率を示すことが知られている（「セラミックス」第14巻No. 11、987～976頁、1979）。

【0007】また、特公昭57-20269号には、概ねコーディエライトの組成を有する $1\text{mm}$ 以上の粒径のガラス粒子を、 $1320\sim 1410^\circ\text{C}$ に加熱してコーディエライトに結晶化し、室温と $1000^\circ\text{C}$ の間の平均熱膨張率が $18\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張コーディエライトを製造する方法が提案されており、その実施例では $13\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ という小さい平均熱膨張率を有するコ

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開平7-101772

3

ーディエライト質骨材を得ている。

【0008】上記公報に記載の方法により製造されたコーディエライト質セラミックスは、コーディエライト結晶の組織に概ね配向性がなく、それ以前に知られていた結晶の組織に配向性がないコーディエライト質セラミックスと比べて顕著に小さい平均熱膨張率を有するコーディエライト質セラミックスである。しかし、上記公報に記載の製造方法では、平均熱膨張率が $13 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ のコーディエライト質骨材あるいはコーディエライト質結合体を再現性よく製造することができなかった。

【0009】また、いわゆる結晶化ガラスと呼ばれるコーディエライト質セラミックスでは、結晶核を形成する $\text{ZrO}_2$ などの成分を原料に混入し、ガラス体を結晶核が生成する温度に保持して多数の結晶核を生成せしめ、次いで結晶を成長させる温度に保持して細かい多数の結晶からなる結晶化ガラスに転化せしめる方法が採用されている。

【0010】しかし、この方法による結晶化ガラスは主として細かいコーディエライト結晶から構成され、結晶化に際してムライト、プロトエンスタタイト、クリストバライトなどの結晶が生成しやすいことにより常識的な熱膨張率を有する結晶化ガラスにしかない。

【0011】ハニカム形状以外の形状、たとえば円筒状の厚肉のコーディエライト質セラミックスからなるフィルタを、石炭の燃焼ガスを除塵するフィルタ等、高温ガスの除塵に使用する場合、捕集された塵中の可燃性物質が突然燃焼することがあり、含塵ガスの温度が急上昇してフィルタが非常に激しい熱衝撃を受け、このとき $13 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ より大きい平均熱膨張率を有するコーディエライト質セラミックスのフィルタでは、耐熱衝撃抵抗性が必ずしも十分でなく、フィルタに亀裂が発生して破損し、システムが停止するという問題があった。

【0012】つまり、従来のコーディエライト質セラミックスでは、押し出し成形によってハニカム形状としたときのみ、結晶のc軸方向が配向して $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下という小さい平均熱膨張率を示す結合体を得られるが、厚肉のコーディエライト質セラミックスでは、実用性あって平均熱膨張率が $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 程度以下の小さい熱膨張を示す結合体（焼結体の他、セメントなどの結合剤による不焼成の固化体を含む）は知られていない。

【0013】また、特開平2-111859号には、コーディエライト組成の混合物を加熱溶融した後、 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ より速い速度で $900 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ に降温し、この温度に保持して $\alpha$ -コーディエライト単一相からなる低熱膨張のコーディエライトを得る方法が提案されている。しかし、溶融物を降温して結晶化する方法で製造されるコーディエライト質セラミックス中には、ムライト、プロトエンスタタイト、クリストバライトなどの結晶が同時に生成して熱膨張を大きくする傾向がある。

4

【0014】特開平2-111859号の実施例4では、 $\text{ZrO}_2$ を結晶核形成剤として5重量%添加したコーディエライト組成の溶融物を $1000^{\circ}\text{C}$ において4日間保持したとき、 $8.8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の小さい平均熱膨張率を有するコーディエライトを得たとしている。しかし、結晶核形成剤が添加されているので $50 \mu\text{m}$ より大幅に細かいコーディエライト結晶の組織を有しているはずであり、何故このように小さい熱膨張率のコーディエライトになっているのか不明である。

10 【0015】もしコーディエライト結晶が配向していないとすれば、熱膨張率測定の標準試料に熱膨張率が大きいアルミナを使用しているため、その測定値にかなりの誤差があったとも考えられる。いずれにしても、4日間（96時間）もの間 $1000^{\circ}\text{C}$ に保持が必要な製造方法は実用性に欠けている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、コーディエライト結晶の結晶軸を配向させなくても $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下という小さい平均熱膨張率を示すコーディエライト質骨材と、厚肉体や複雑形状体など各種の形状に結合しても、同様に小さい平均熱膨張率を示すコーディエライト質結合体を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を達成すべくなされたものであり、本発明のコーディエライト質骨材は、コーディエライト結晶から主としてなり、骨材中のコーディエライト結晶の組織に概ね配向性がなく、コーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50 \mu\text{m}$ 以上であり、昇降温にともなう熱膨張特性にヒステリシス（軌跡のずれ）を示し、室温と $1000^{\circ}\text{C}$ の間の平均熱膨張率が $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする。

30 【0018】本発明において、結合体とは、骨材を主原料とする焼結体の他、骨材を主原料としてアルミナセメントなどによって結合した不焼成の固化体をも意味し、骨材とは結合体の主原料とされる粒状物をいう。本発明によれば、骨材中のコーディエライト結晶の組織に配向性がなくても、ハニカムのような薄肉の結合体でなく、厚肉の結合体であっても平均熱膨張率が顕著に小さい結合体を得られる。

40 【0019】ここで、骨材中の結晶の組織に配向性がないとせず、概ね配向性がないとしているのは、骨材粒子の表面付近に形成された結晶にある程度の配向性があったとしても、低熱膨張率の骨材を得るうえで支障とならないからである。すなわち、ガラス粒子を結晶化すると、結晶核がガラス粒子の表面に生成してコーディエライト結晶がガラス粒子の内部に向かって成長する傾向があり、たいてい結晶成長しやすい結晶面があるので、骨材の表面付近に配向性のある結晶が部分的に存在することになるが、このような骨材も本発明のコーディエライト質骨材

50

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開平7-101772

5

6

に含まれる。

【0020】骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $80\mu\text{m}$ 以上、さらには $400\mu\text{m}$ 以上と大きいことが、本発明のコーディエライト質骨材の特徴である。この骨材あるいはこの骨材を主とする結合体の薄片を偏光顕微鏡により偏光下で覗くと、コーディエライト結晶に複屈折があるため、個々の結晶粒をはっきり識別することができる。

【0021】骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径を正確に求めることは難しいので、本発明では次のようにして平均結晶粒径を求めることとした。すなわち、約 $20\mu\text{m}$ の厚さに仕上げた骨材又は結合体の薄片を準備し、偏光顕微鏡により偏光下で拡大写真を撮る。

【0022】次いで拡大写真上に適当な面積を有する円を描き、この円内に写っている結晶粒子（ $1/2$ 以上円内に存在する結晶粒子を含む）について、大きい結晶粒子から順に長径と短径を測定して両者の平均値を結晶粒径とする。円形と仮定した各結晶粒子の面積が写真上で占めている面積を大きい結晶粒子から順に積算したグラフを描き、グラフ上に積算された結晶粒子の面積が拡大写真上の円の面積の $1/2$ を占めるときの結晶粒径を平均結晶粒径とする。

【0023】本発明では、骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上と従来のコーディエライト質骨材の場合と比べて大きくなっていることにより、一層小さい平均熱膨張率を有する骨材が得られる。すなわち、骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径が大きいとき、骨材中にある1つの単結晶に注目すると、この結晶はコーディエライト結晶に固有の熱膨張率の軸方向の異方性により、ある方向には小さく（負の膨張を含む）、他の方向には大きい熱膨張率を有する。

【0024】ガラス粒子が結晶化された温度である $1100\sim 1420^\circ\text{C}$ では、コーディエライト質骨材の内部にあるコーディエライト結晶は境界で互いに接合している。この骨材が室温まで冷却されると、熱膨張率が大きい結晶軸方向については大きな熱収縮を示し、熱膨張率が負である軸方向については逆に熱膨張を示すことになる。このとき、熱収縮量がある大きさを超えると、コーディエライト結晶内及びその境界に発生した大きい引張応力により、結晶の熱膨張率の大きい結晶軸と直交する方向に微細な亀裂が多数発生するものと推定される。

【0025】この微細な亀裂は骨材の温度が $1000^\circ\text{C}$ 以上になると、癒着して消失するが、癒着するまでの間の温度では、微細な亀裂が熱膨張率の大きい結晶軸方向の熱膨張を吸収することになり、骨材はマクロ的に小さい結晶軸方向の熱膨張を示す。かくして、コーディエライト結晶の組織に配向性がなくても、このコーディエライト結晶からなる骨材とそれを含む結合体は、厚肉体であっても実質的に顕著に小さい平均熱膨張率を示す。

【0026】コーディエライト質骨材あるいはその結合

10

20

30

40

50

体の熱膨張特性におけるヒステリシスは、主に結晶粒子内に微細な亀裂が発生し、再昇温によって微細な亀裂が少なくとも部分的に消失する現象が起きているときに現れるものと推定される。熱膨張特性におけるヒステリシスは、図1に例示されたように加熱曲線と冷却曲線の軌跡のずれとして現れ、冷却曲線が加熱曲線と異なる軌跡をたどる収縮を示す。この微細な亀裂は加熱と冷却を繰り返しても伸長することがなく、コーディエライト結晶の骨材からなる結合体の強度と平均熱膨張率に経時変化がない。

【0027】この種の熱膨張特性のヒステリシスは、従来のコーディエライト質セラミックスでは見られないが、熱膨張の結晶軸による異方性が大きいチタン酸アルミニウムセラミックスにおいて知られている。しかし、骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上に大きくなると、コーディエライト質セラミックスにおいても熱膨張特性にヒステリシスが現れる。この場合、微細な亀裂の存在によって骨材あるいはその焼結体の弾性率が小さくなり、耐熱衝撃性の向上に寄与する。

【0028】かくして、骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $80\mu\text{m}$ 以上であると、コーディエライト質骨材及びその結合体の平均熱膨張率が $10\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下、さらには $9\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下と小さくなる。骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径が $400\mu\text{m}$ 以上になると、コーディエライト質骨材及びその結合体の平均熱膨張率が $7\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下とさらに小さくなり、前述の弾性率が低下する効果もあって一層優れた耐熱衝撃抵抗を示すことになる。

【0029】コーディエライトの組成 $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ は、 $\text{SiO}_2$  51.4重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  34.9重量%、 $\text{MgO}$  13.7重量%の化学組成に相当する。本発明のコーディエライト結晶からなる骨材では、ガラス粒子の化学組成がたとえば $\text{SiO}_2$  49~52重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  33~37重量%、 $\text{MgO}$  13~18重量%の範囲にあれば、顕著に小さい平均熱膨張率を示す骨材あるいはその結合体を得ることができる。

【0030】ガラス粒子の化学組成が上記の範囲から外れると、結晶化に際してムライト、スピネル、トリジマイトなどの熱膨張率が大きい他の結晶が骨材中に生成しやすい。さらに、これらの結晶がコーディエライト結晶の成長を抑制してコーディエライト結晶の平均結晶粒径を小さくし、コーディエライト質骨材とそれを含む結合体の平均熱膨張率を大きくする傾向を示す。

【0031】また、コーディエライト組成を有する溶融物をゆっくり冷却すると、ムライトなどの熱膨張率の大きい結晶が生成し、コーディエライト質骨材の平均熱膨張率を大きくする。このため、コーディエライト組成の

NOT AVAILABLE COPY

(5)

特開平7-101772

7

ガラス粒子を得るときは、溶融物を300℃/時間以上の速度でガラス転移点(780℃)以下まで速やかに冷却するとよい。

【0032】また、コーディエライト組成のガラス粒子は、表面に結晶核ができてガラス粒子の内部に向かって結晶が成長するとともに、ガラス粒子の内部にも結晶核ができて結晶化が進む。そこで、相対的に結晶粒径が小さくなる表面付近の結晶化の割合を少なくし、骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径を50μm以上、好ましくは80μm以上と大きくするように、熱処理する前のガラス粒子の粒径を概ね1mm以上とする。骨材の平均熱膨張率をさらに小さくするには、結晶化するガラス粒子の粒径を3mm以上、さらには5mm以上とするのが好ましい。

【0033】欠陥の少ないガラス粒子は、酸欠、亀裂、不純物、泡などの欠陥が少ないことにより概ね透明、かつ無色である。欠陥の少ないガラス粒子は、多数の結晶核が生成して結晶の成長が抑制され、平均結晶粒径が小さくなって平均熱膨張率が大きくなる。欠陥の少ないガラス粒子は、たとえば、純度のよい原料を使用し、溶融時に電極のカーボンやルツボなどで溶融物が汚れないように注意して完全溶融し、気泡などが内部に導入されないように水中に急冷却することによって得られる。不純物の混入を排除して欠陥の少ないガラス粒子を得るのに、たとえばプラズマトーチを用いる、米国特許第5,171,481号に提案されている溶融方法は好ましい方法である。

【0034】ガラス粒子のコーディエライトへの結晶化は900℃以上において始まる。この際、コーディエライト結晶の平均結晶粒径を大きくして骨材の平均熱膨張率を小さくするように、結晶核が多数生成する900℃付近を速やかに昇温して結晶成長が進む温度(約1000℃)にまで上げ、結晶が成長する起点となる結晶核の数を少なくするのが好ましい。また、ガラス粒子の結晶化は、結晶化を速やかに完了させるため、1100℃以上、さらには1250℃以上で行うのが好ましい。

【0035】ガラス粒子を結晶化すると、1000℃以上でα型のコーディエライト結晶が生成し、温度が上がるにつれて結晶化が速く進む。1250℃以上ではα型結晶からβ型結晶への転移が起きるとともに、β型のコーディエライト結晶が結晶化する。ここでβ型コーディエライト結晶が共存していると、CuKα線によるX線回折で2θ=28.633°にβ型結晶に特有の回折ピークが明確に検出される。骨材中に生成させるコーディエライト結晶は、β型の方が安定なので、実用上β型の結晶混在したもの、さらにはβ型結晶の割合が過半であるものとするのが好ましい。

【0036】ガラス粒子を1430℃以上で結晶化してコーディエライト結晶にすると、コーディエライト結晶がムライト結晶と液相に分解して平均熱膨張率が大きく

8

なる。したがって、結晶化は1420℃以下で行うよう管理するのが好ましい。

【0037】結合体の原料とするコーディエライト質骨材の粒径が小さくなると、結晶中の微細な亀裂の存在による熱膨張率の低減効果が失われて平均熱膨張率が大きくなる。したがって、微細な亀裂を多く含む粗いコーディエライト質骨材をそのまま結合した方が結合体の平均熱膨張率を小さくできる。また、原料とするコーディエライト結晶から主としてなる骨材の粒径を選択し、結合体の平均熱膨張率を制御することもできる。

【0038】本発明によって得られたコーディエライト質骨材を原料とし、フィルタなどのコーディエライト質結合体を得るには、たとえば特開平3-88411号に記載されているガラスから結晶化されたコーディエライト質骨材を使用する方法が採用できる。

【0039】特開平3-88411号の方法では、コーディエライト質骨材を砕いて74~580μmの粒径としたコーディエライト質骨材60重量%、結合部として同じコーディエライト質骨材を砕いた74μm以下の粒子25重量%、粘土10重量%、常温から高温の使用温度域で焼結体に実用性のある強度を付与するためのβ-スボジュメン粉末(43μm以下)5重量%及び有機結合剤を加えた混合原料を使用する。気孔率の大きい焼結体が必要な場合には、さらに焼失することによって気孔を形成するコークス粉末を加えた混合原料を、たとえばアイソスタックプレスにより円筒状に成形し焼成する。

【0040】このとき、平均熱膨張率の小さい骨材を60重量%以上含む焼結体であれば、骨材の平均熱膨張率に近い平均熱膨張率、すなわち $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、さらには $9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下の平均熱膨張率を有する焼結体を得られる。上述の混合原料において、気孔率を付与するのに混合されるピッチコークス粉末は焼結体の状態では焼失して存在しない。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、例1、2、例8、9、例12、例18~20、例24~28は比較例であり、例3~7、例10、11、例13~17、例21~23は本発明の実施例である。

【0042】【例1~5】高純度珪砂、低ソーダアルミナ及び高純度マグネシアクリンカーをコーディエライト組成に調合した混合原料を、高ジルコニア質溶融炉(旭硝子社製X-950)を加工して作成したルツボの中に入れ、電気炉中で1時間1700℃に加熱し、溶融した。ルツボを傾け、この溶融物を冷水中に流し込んで急冷却し、ほぼ無色で欠陥が少なく、概ね透明なガラス粒子を得た。

【0043】得られたコーディエライト組成を有するガ

BEST AVAILABLE COPY

(6)

特開平 7-101772

9

10

ラス粒子を、篩を用いて粒径が0.15mm以下、0.15~0.3mm、1~2mm、2~5mm及び5mm以上である粒径のガラス粒子に分けた。

【0044】各粒径に分けたガラス粒子を電気炉に入れ、200℃/時間で昇温し、1380℃において5時間保持し、コーディエライトに結晶化した骨材を得た。各骨材を砕いて75~150μmの粒径に調整したものに、結合剤としてポリビニルアルコールを加え、500kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形し、各成形体を電気炉に入れ、200℃/時間で昇温し、1420℃において5時間焼成して寸法が40mm×20mm×10mmの焼結体を得た。

【0045】得られた各焼結体を切断加工し、外径5mm、長さ20mmの円柱体とし、室温と1000℃の間の熱膨張特性を調べるとともに、各焼結体の薄片を作って偏光顕微鏡写真を撮り、前述の方法で骨材中にあるコーディエライト結晶の平均結晶粒径を調べ、得られた結\*

\*果を表1にまとめて示した。

【0048】【例8】結合する骨材の粒径を420~500μmに調整した以外は例5と同じ処方で焼結体を作り、焼結体を切断加工して熱膨張測定用の円柱体と薄片を作り、熱膨張特性と平均結晶粒径を調べ、その結果を表1に併せて示した。

【0047】【例7】砕かない状態の骨材（結晶化ガラス体）の熱膨張特性を調べるため、ルツボ中の溶融物を冷えた鉄板の上に流して厚さ約8mmのコーディエライト組成を有するガラス板とし、このガラス板を例5と同じ条件で熱処理してコーディエライトに結晶化した。この板状の結晶化ガラス体を加工して熱膨張特性測定用の円柱体と薄片を作成し、調べた結果を表1に併せて示した。

【0048】

【表1】

例	ガラス粒子の粒径 mm	平均結晶粒径 μm	平均熱膨張率 ×10 <sup>-7</sup> /℃	ヒステリシスの有無
1	0.15以下	30	19	無し
2	0.15~0.3	40	14	無し
3	1~2	70	9	有り
4	2~5	90	8	有り
5	5以上	130	6.8	有り
6	5以上	400	5	有り
7	厚さ約8mmの板	100	3	有り

【0049】ここで各焼結体の平均熱膨張率は、円柱体に加工した各焼結体の試料片を、概ね同じ寸法の石英ガラスの円柱体を標準試料として各試料片の室温と1000℃の間の熱膨張変化を測定し、石英ガラスの熱膨張分を補正して平均熱膨張率を求めた。この方法による平均熱膨張率の値は、いずれも±1×10<sup>-7</sup>/℃の誤差を含む。

【0050】また、骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径は、各焼結体及び結晶化ガラスについて、前述の方法により求めた。平均熱膨張率とヒステリシスの有無についても表1に併せて示した。

【0051】結合体が繰り返し加熱冷却されたときの平均熱膨張率の変化とヒステリシスの再現性を、例3~5の焼結体について調べた。すなわち、昇降温速度を100℃/分とし、100℃と900℃の間で加熱冷却するサイクルを100回繰り返した。その結果、平均熱膨張率は6.7~8.8×10<sup>-7</sup>/℃と実質的に変化せず、熱膨張特性におけるヒステリシスは同じ軌跡を繰り返して示した。

【0052】【例8~11】溶融物を冷却してガラス化するときの冷却速度が骨材の平均熱膨張率に与える影響

を調べるため、白金ルツボ中で前述のコーディエライト組成の原料を1600℃で1時間保持して溶融したものをガラス転移点以下まで速度を変えて冷却した。得られた各ガラスを例5の処方に準じて作成した焼結体試料について調べた結果を表2に示した。

【0053】

【表2】

例	溶融物の冷却速度 ℃/時間	平均熱膨張率 ×10 <sup>-7</sup> /℃
8	50	18.1
9	80	16.6
10	350	9.3
11	500	9.5

【0054】【例12~18】ガラス粒子を結晶化する温度が平均熱膨張率に与える影響を調べた。すなわち、白金ルツボ中に前述のコーディエライト組成の混合原料を入れ、1600℃で1時間加熱して溶融した。溶融物を冷水中に投入して得た粒径5mm以上のガラス粒子を



BEST AVAILABLE COPY

(7)

特開平7-101772

11

1000℃、1100℃、1300℃、1350℃、1380℃、1400℃及び1430℃でそれぞれ2時間保持して結晶化した。各骨材を砕いて粒径75～150μmに調整し、例5の処方に準じて作成した焼結体の平均熱膨張率を測定しその結果を表3に示した。生成結晶相の( )内の結晶相は、X線回折で検出された少ない結晶相である。

【0055】例16の焼結体の平均熱膨張率が、例5の\*

例	ガラス粒子の結晶化温度℃	焼結体の平均熱膨張率 ×10 <sup>-1</sup> /℃	生成結晶相
12	1000	11.0	α型
13	1100	8.4	α型
14	1300	8.0	β型+ (α型)
15	1350	8.0	β型
16	1380	8.1	β型
17	1400	8.0	β型
18	1430	12.0	β型+ (ムライト)

【0057】【例19～23】コーディエライト質結合体の主原料とする骨材の粒径が結合体の平均熱膨張率に及ぼす影響を調べた。すなわち、例5と同じ処方で作成した骨材を砕いて粒径3μm以下、20～50μm、50～75μm、75～150μm及び200～300μmに調整した。各粒径の骨材を原料として例5と同じ処方で焼結体を作り、各焼結体について平均熱膨張率を測定し、その結果を表4に示した。

【0058】表4に示された結果から、結合体の主原料とするコーディエライト質骨材の粒径を変えることによって結合体の平均熱膨張率を調整できることが分かる。また、結合体の平均熱膨張率を10×10<sup>-1</sup>/℃以下とするためには、骨材の平均粒径(平均結晶粒径は必ず骨材の平均粒径より小さい)が50μmより大きいものを使用する必要のあることが分かる。

【0058】

【表4】

例	骨材粒子の粒径 μm	平均熱膨張率 ×10 <sup>-1</sup> /℃
19	3以下	20
20	20～50	16.0
21	50～75	9.5
22	75～150	7.0
23	200～300	5.5

【0060】【例24～28】コーディエライト組成の混合原料を黒鉛電極を備えた電気炉中で熔融し、熔融物を水中に投入して得られた灰色の酸素欠陥を含むガラス

12

\* 焼結体の平均熱膨張率と比べて相対的に大きくなったのは、ガラスの熔融温度が100℃ほど低かったことなどにより、ガラス中に存在している欠陥の数、すなわち結晶核の数が相対的に多くなり、コーディエライト結晶の平均結晶粒径が小さくなったためと考えられる。

【0056】

【表3】

粒子を得た。このガラス粒子を砕いて分級し、0.075～0.15mm、0.5～1mm、1～2mm、5～10mm、20～30mmの粒径に調整した。各ガラス粒子を例1～5に準じた処方で結晶化し、さらに焼結体としたものの平均熱膨張率を測定した結果を表5に示した。

【0061】ガラス粒子の灰色は結晶化の際に消えて無色の骨材になったが、得られた骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径はいずれも数μm程度と小さく、焼結体の平均熱膨張率はいずれも18×10<sup>-1</sup>/℃より大きくなった。その理由は、ガラス粒子中にある多数の欠陥が結晶核となってコーディエライトの平均結晶粒径が小さくなったためである。

【0062】

【表5】

例	ガラス粒子の粒径 mm	焼結体の平均熱膨張率 ×10 <sup>-1</sup> /℃
24	0.075～0.15	19.0
25	0.5～1	19.2
26	1～2	19.6
27	5～10	19.2
28	20～30	19.6

【0063】図1は、例3で得られた本発明のコーディエライト質焼結体と、例26(比較例)で得られた従来のコーディエライト質焼結体の室温と1000℃の間の熱膨張特性を比較したグラフであり、例3のコーディエライト質焼結体では、昇温時と降温時の熱膨張曲線の間

NOT AVAILABLE COPY

(8)

特開平 7-101772

13

でヒステリシスを示し、平均熱膨張率が顕著に小さかった。他方、例26のコーディエライト質焼結体では、ヒステリシスが認められず、平均熱膨張率が大きいことが分かる。

【0084】

【発明の効果】本発明のコーディエライト質骨材及びその結合体は、結晶の組織に配向性がなくても、コーディエライト結晶粒子の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $80\mu\text{m}$ 以上となっていることにより、室温と $1000^\circ\text{C}$ の間における平均熱膨張率が $10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下、さらには $9 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下と小さくなる。これにより、厚肉としても平均熱膨張率が小さく耐熱衝撃抵抗の優れた結合体となる。この熱膨張特性におけるヒステリシスは、加熱冷却の繰り返しに対しても安定なので、熱交換器や高温ガス用フィルタなど、繰り返し熱衝撃や熱サイクルを受ける用途の材料に適している。 \*

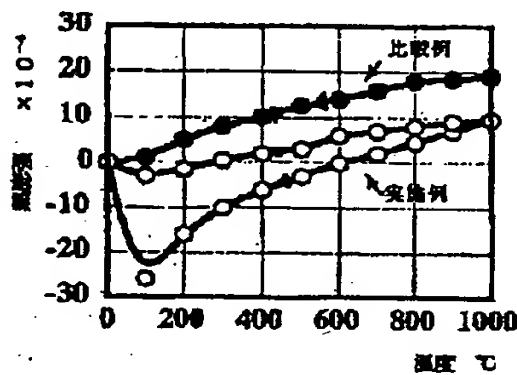
14

\*【0065】また、コーディエライト質骨材の粒径を変えて結合体の熱膨張率を調整できるので、他の材料との複合化に際して傾斜した熱膨張を示す複合材料とすることも可能である。また、コーディエライト組成の溶融物を急速に冷却してガラス体とし、そのまま結晶化すると、厚肉であっても、顕著に小さい平均熱膨張率を有する結晶化ガラス体を得られる。さらに、平均熱膨張率が $5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下の骨材あるいはその結合体を得ることも可能で、弾性率が小さく非常に優れた耐熱衝撃性を有する高温用途向けの材料が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるコーディエライト質焼結体（結合体）と従来のコーディエライト質焼結体（結合体）の室温と $1000^\circ\text{C}$ の間の熱膨張特性を比較して示すグラフ。

【図1】



NOT AVAILABLE COPY

特開平7-101772

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第1区分  
【発行日】平成13年11月13日(2001.11.13)

【公開番号】特開平7-101772  
【公開日】平成7年4月18日(1995.4.18)  
【年通号数】公開特許公報7-1018  
【出願番号】特願平8-151281  
【国際特許分類第7版】

C04B 35/195  
C03C 10/08  
// B01D 39/20  
【F I】  
C04B 35/16 A  
C03C 10/08  
B01D 39/20 D

【手続補正書】  
【提出日】平成13年4月4日(2001.4.4)  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】全文  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【書類名】明細書  
【発明の名称】低熱膨張コーディエライト質骨材及びその結合体  
【特許請求の範囲】  
【請求項1】コーディエライト結晶から主としてなり、コーディエライト結晶の組織に概ね配向性がなく、コーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上であり、昇降温にともなう熱膨張特性にヒステリシスを示し、室温と $1000^{\circ}\text{C}$ の間の平均熱膨張係数が $10\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする低熱膨張コーディエライト質骨材。  
【請求項2】コーディエライト質骨材が欠陥の少ないガラス粒子を結晶化して得られたものである請求項1記載の低熱膨張コーディエライト質骨材。  
【請求項3】コーディエライト質骨材80重量%以上と粉末を原料とする結合部とからなり、昇降温にともなう熱膨張特性にヒステリシスを示し、室温と $1000^{\circ}\text{C}$ の間の平均熱膨張係数が $10\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下である結合体であって、該コーディエライト質骨材がコーディエライト結晶から主としてなり、該コーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上であり、骨材中のコーディエライト結晶の組織に概ね配向性がないことを特徴とする低熱膨張コーディエライト質結合体。  
【請求項4】概ねコーディエライト組成を有する溶融物を急速冷却して欠陥の少ないガラス粒子とし、粒径が概ね $1\text{mm}$ 以上の該ガラス粒子を $1100\sim 1420^{\circ}\text{C}$ に

おいてコーディエライトに結晶化してコーディエライト結晶の平均結晶粒径を $50\mu\text{m}$ 以上とし、室温と $1000^{\circ}\text{C}$ の間の平均熱膨張係数が $10\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下の骨材とすることを特徴とする低熱膨張コーディエライト質骨材の製造方法。

【請求項5】概ねコーディエライト組成を有する溶融物を急速冷却して欠陥の少ないガラス粒子とし、粒径が概ね $1\text{mm}$ 以上の該ガラス粒子を $1100\sim 1420^{\circ}\text{C}$ においてコーディエライトに結晶化してコーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の骨材とし、粒度調整した該骨材80重量%以上と結合部を形成する粉体とを含む混合粉体を成形かつ結合し、室温と $1000^{\circ}\text{C}$ の間の平均熱膨張係数が $10\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下である結合体とすることを特徴とする低熱膨張コーディエライト質結合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高温含塵ガスのフィルタ用等に好適な低熱膨張コーディエライト質骨材及びその結合体に関する。

【0002】

【従来の技術】コーディエライト質セラミックスは $1300^{\circ}\text{C}$ 以上の耐熱性を有するとともに、熱膨張係数が小さく耐熱衝撃性に優れている。このため、自動車の排気ガス浄化用触媒を担持するハニカム担体として使用されている。一方、ディーゼル機関の排気ガス中のバティキュレート除去するフィルタや石炭の燃焼ガスを除塵する高温ガス用フィルタに使用する検討が進められている。

【0003】コーディエライト質セラミックスの一般的な製造方法として、粘土、滑石、アルミナなどの粉末を原料とする成形体を焼成し、焼結と同時に固相反応させ

NOT AVAILABLE COPY

10

特開平7-101772

てコーディエライト結晶とする焼成法、ゾル-ゲル法によるガラスや溶融法によるガラスを結晶化する結晶化ガラス法、又はこれらガラス粒子を予め結晶化したコーディエライト質骨材を主原料として成形して結合（焼結の他、セメントなどの結合剤による固化を含む）する方法が知られている。

【0004】コーディエライト結晶には $\alpha$ 型（六方晶系）と $\beta$ 型（斜方晶系）がある。いずれの結晶においても $c$ 軸方向について負の熱膨張を示し、他の軸方向については両者とも概ね同じ程度の大きさの正の熱膨張を示すことが知られている。

【0005】また、従来の製造方法によるコーディエライト質セラミックスの室温と1000℃の間の平均熱膨張係数（以下単に平均熱膨張係数という）は、通常 $20 \times 10^{-7} \sim 25 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲にある。この平均熱膨張係数は上記の各結晶軸についての熱膨張係数を算術平均した値と概ね一致する。

【0006】一方、粘土鉱物など劈開性のある結晶の薄片状の粒子からなる粉末原料をハニカム形状に押し出し成形して焼成すると、負の熱膨張係数を有するコーディエライト結晶の $c$ 軸方向が押し出されたハニカムの壁面に平行に配向した焼結体を得られ、壁面に平行な方向で $14 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下、ときには $5.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下という小さい平均熱膨張係数を示すことが知られている（「セラミックス」第14巻第11号、967～978頁、1979）。

【0007】また、特公昭57-20269号には、概ねコーディエライトの組成を有する1mm以上の粒径のガラス粒子を、1320～1410℃に加熱してコーディエライトに結晶化し、室温と1000℃の間の平均熱膨張係数が $18 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張コーディエライトを製造する方法が提案されており、その実施例では $13 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ という小さい平均熱膨張係数を有するコーディエライト質骨材を得ている。

【0008】上記公報に記載の方法により製造されたコーディエライト質セラミックスは、コーディエライト結晶の組織に概ね配向性がなく、それ以前に知られていた結晶の組織に配向性がないコーディエライト質セラミックスと比べて顕著に小さい平均熱膨張係数を有するコーディエライト質セラミックスである。しかし、上記公報に記載の製造方法では、平均熱膨張係数が $13 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ のコーディエライト質骨材又はコーディエライト質結合体を再現性よく製造することができなかった。

【0009】また、いわゆる結晶化ガラスと呼ばれるコーディエライト質セラミックスでは、結晶核を形成する $\text{ZrO}_2$ などの成分を原料に混入し、ガラス体を結晶核が生成する温度に保持して多数の結晶核を生成せしめ、次いで結晶を成長させる温度に保持して細かい多数の結晶からなる結晶化ガラスに転化せしめる方法が採用されている。

【0010】しかし、この方法による結晶化ガラスは主として細かいコーディエライト結晶から構成され、結晶化に際してムライト、プロトエンスタタイト、クリストバライトなどの結晶が生成しやすいことにより常微的な熱膨張係数を有する結晶化ガラスにしかならない。

【0011】ハニカム形状以外の形状、たとえば円筒状の厚肉のコーディエライト質セラミックスからなるフィルタを、石炭の燃焼ガスを除塵するフィルタ等、高温ガスの除塵に使用する場合、捕集された塵中の可燃性物質が突然燃焼することがあり、含塵ガスの温度が急上昇してフィルタが非常に激しい熱衝撃を受け、このとき $13 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ より大きい平均熱膨張係数を有するコーディエライト質セラミックスのフィルタでは、耐熱衝撃抵抗性が必ずしも十分でなく、フィルタに亀裂が発生して破損し、システムが停止するという問題があった。

【0012】つまり、従来のコーディエライト質セラミックスでは、押し出し成形によってハニカム形状としたときのみ、結晶の $c$ 軸方向が配向して $10 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下という小さい平均熱膨張係数を示す結合体を得られるが、厚肉のコーディエライト質セラミックスでは、実用性がある平均熱膨張係数が $10 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 程度以下の小さい熱膨張を示す結合体（焼結体の他、セメントなどの結合剤による不焼成の固化体を含む）は知られていない。

【0013】また、特開平2-111659号には、コーディエライト組成の混合物を加熱溶融した後、1.5℃/秒より遅い速度で900～1100℃に降温し、この温度に保持して $\alpha$ -コーディエライト単一相からなる低熱膨張のコーディエライトを得る方法が提案されている。しかし、溶融物を降温して結晶化する方法で製造されるコーディエライト質セラミックス中には、ムライト、プロトエンスタタイト、クリストバライトなどの結晶が同時に生成して熱膨張を大きくする傾向がある。

【0014】特開平2-111659号の実施例4では、 $\text{ZrO}_2$ を結晶核形成剤として5重量%添加したコーディエライト組成の溶融物を1000℃において4日間保持したとき、 $8.8 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の小さい平均熱膨張係数を有するコーディエライトを得たとしている。しかし、結晶核形成剤が添加されているので50 $\mu\text{m}$ より大幅に細かいコーディエライト結晶の組織を有しているはずであり、何故このように小さい熱膨張係数のコーディエライトになっているのか不明である。

【0015】もしコーディエライト結晶が配向していないとすれば、熱膨張測定標準試料に熱膨張係数が大きいアルミナを使用しているため、その測定値にかなりの誤差があったとも考えられる。いずれにしても、4日間（96時間）もの間1000℃に保持が必要な製造方法は実用性に欠けている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、コー

特開平7-101772

ディエライト結晶の結晶軸を配向させなくても $10 \times 10^{-1}/^{\circ}\text{C}$ 以下という小さい平均熱膨張係数を示すコーディエライト質骨材と、厚肉体や複雑形状体など各種の形状に結合しても、同様に小さい平均熱膨張係数を示すコーディエライト質結合体を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、コーディエライト結晶から主としてなり、コーディエライト結晶の組織に概ね配向性がなく、コーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上であり、昇降温にともなう熱膨張特性にヒステリシス（軌跡のずれ）を示し、室温と $1000^{\circ}\text{C}$ の間の平均熱膨張係数が $10 \times 10^{-1}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする低熱膨張コーディエライト質骨材である。

【0018】本発明において、結合体とは、骨材を主原料とする焼結体の他、骨材を主原料としてアルミナセメントなどによって結合した不焼成の固化体をも意味し、骨材とは結合体の主原料とされる粒状物をいう。本発明によれば、骨材中のコーディエライト結晶の組織に配向性がなくても、ハニカムのような薄肉の結合体でなく、厚肉の結合体であっても平均熱膨張係数が顕著に小さい結合体を得られる。

【0019】ここで、骨材中の結晶の組織に配向性がないとせず、概ね配向性がないとしているのは、骨材粒子の表面付近に形成された結晶にある程度の配向性があったとしても、低熱膨張係数の骨材を得るうえで支障とならないからである。すなわち、ガラス粒子を結晶化すると、結晶核がガラス粒子の表面に生成してコーディエライト結晶がガラス粒子の内部に向かって成長する傾向があり、たいいてい結晶成長しやすい結晶面があるので、骨材の表面付近に配向性のある結晶が部分的に存在することになるが、このような骨材も本発明のコーディエライト質骨材に含まれる。

【0020】骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $80\mu\text{m}$ 以上、さらには $400\mu\text{m}$ 以上と大きいことが、本発明のコーディエライト質骨材の特徴である。この骨材又はこの骨材を主とする結合体の薄片を偏光顕微鏡により偏光下で覗くと、コーディエライト結晶に複屈折があるため、個々の結晶粒をはっきり識別できる。

【0021】骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径を正確に求めることは難しいので、本発明では次のようにして平均結晶粒径を求めることとした。すなわち、約 $20\mu\text{m}$ の厚さに仕上げた骨材又は結合体の薄片を準備し、偏光顕微鏡により偏光下で拡大写真を撮る。

【0022】次いで拡大写真上に適当な面積を有する円を描き、この円内に写っている結晶粒子（ $1/2$ 以上円内に存在する結晶粒子を含む）について、大きい結晶粒子から順に長径と短径を測定して両者の平均値を結晶粒径とする。円形と仮定した各結晶粒子の面積が写真上で

占めている面積を大きい結晶粒子から順に積算したグラフを描き、グラフ上に積算された結晶粒子の面積が拡大写真上の円の面積の $1/2$ を占めるときの結晶粒径を平均結晶粒径とする。

【0023】本発明では、骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上と従来のコーディエライト質骨材の場合と比べて大きくなっていることにより、一層小さい平均熱膨張係数を有する骨材が得られる。すなわち、骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径が大きいとき、骨材中の1つの単結晶に注目すると、この結晶はコーディエライト結晶に固有の熱膨張係数の軸方向の異方性により、ある方向には小さく（負の膨張を含む）、他の方向には大きい熱膨張係数を有する。

【0024】ガラス粒子が結晶化された温度である $1100 \sim 1420^{\circ}\text{C}$ では、コーディエライト質骨材の内部にあるコーディエライト結晶は境界で互いに接合している。この骨材が室温まで冷却されると、熱膨張係数が大きい結晶軸方向については大きな熱収縮を示し、熱膨張係数が負である軸方向については逆に熱膨張を示す。このとき、熱収縮量がある大きさを超えると、コーディエライト結晶内及びその境界に発生した大きい引張応力により、結晶の熱膨張係数の大きい結晶軸と直交する方向に微細な亀裂が多数発生するものと推定される。

【0025】この微細な亀裂は骨材の温度が $1000^{\circ}\text{C}$ 以上になると、癒着して消失する。癒着するまでの間の温度では、微細な亀裂が熱膨張係数の大きい結晶軸方向の熱膨張を吸収することになり、骨材はマクロ的に小さい結晶軸方向の熱膨張を示す。かくして、コーディエライト結晶の組織に配向性がなくても、このコーディエライト結晶からなる骨材とそれを含む結合体は、厚肉体であっても実質的に顕著に小さい平均熱膨張係数を示す。

【0026】コーディエライト質骨材又はその結合体の熱膨張特性におけるヒステリシスは、主に結晶粒子内に微細な亀裂が発生し、再昇温によって微細な亀裂が少なくとも部分的に消失する現象が起きているときに現れるものと推定される。熱膨張特性におけるヒステリシスは、図1に例示されたように加熱曲線と冷却曲線の軌跡のずれとして現れ、冷却曲線が加熱曲線と異なる軌跡をたどる収縮を示す。この微細な亀裂は加熱と冷却を繰り返しても伸長することがなく、コーディエライト結晶の骨材からなる結合体の強度と平均熱膨張係数に経時変化がない。

【0027】この種の熱膨張特性のヒステリシスは、従来のコーディエライト質セラミックスでは見られないが、熱膨張の結晶軸による異方性が大きいチタン酸アルミニウムセラミックスにおいて知られている。しかし、骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上に大きくなると、コーディエライト質セラミックスにおいても熱膨張特性にヒステリシスが現れる。この

NOT AVAILABLE COPY

12

特開平7-101772

場合、微細な亀裂の存在によって骨材又はその焼結体の弾性率が小さくなり、耐熱衝撃性の向上に寄与する。

【0028】かくして、骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $80\mu\text{m}$ 以上であると、コーディエライト質骨材及びその結合体の平均熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下、さらには $9 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下と小さくなる。骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径が $400\mu\text{m}$ 以上になると、コーディエライト質骨材及びその結合体の平均熱膨張係数が $7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下とさらに小さくなり、前述の弾性率が低下する効果もあって一層優れた耐熱衝撃抵抗を示す。

【0029】コーディエライトの組成 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ は、 $\text{SiO}_2$  51.4重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  34.9重量%、 $\text{MgO}$  13.7重量%の化学組成に相当する。本発明のコーディエライト結晶からなる骨材では、ガラス粒子の化学組成がたとえば $\text{SiO}_2$  49~52重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  33~37重量%、 $\text{MgO}$  13~16重量%の範囲にあれば、顕著に小さい平均熱膨張係数を示す骨材又はその結合体を得ることができる。

【0030】ガラス粒子の化学組成が上記の範囲から外れると、結晶化に際してムライト、スピネル、トリジマイトなどの熱膨張係数が大きい他の結晶が骨材中に生成しやすい。さらに、これらの結晶がコーディエライト結晶の成長を抑制してコーディエライト結晶の平均結晶粒径を小さくし、コーディエライト質骨材とそれを含む結合体の平均熱膨張係数を大きくする傾向を示す。

【0031】また、コーディエライト組成を有する溶融物をゆっくり冷却すると、ムライトなどの熱膨張係数の大きい結晶が生成し、コーディエライト質骨材の平均熱膨張係数を大きくする。このため、コーディエライト組成のガラス粒子を得るときは、溶融物を $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以上の速度でガラス転移点( $780^\circ\text{C}$ )以下まで速やかに冷却するとよい。

【0032】また、コーディエライト組成のガラス粒子は、表面に結晶核ができてガラス粒子の内部に向かって結晶が成長するとともに、ガラス粒子の内部にも結晶核ができて結晶化が進む。そこで、相対的に結晶粒径が小さくなる表面付近の結晶化の割合を少なくし、骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径を $50\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $80\mu\text{m}$ 以上と大きくするように、熱処理する前のガラス粒子の粒径を概ね $1\text{mm}$ 以上とする。骨材の平均熱膨張係数をさらに小さくするには、結晶化するガラス粒子の粒径を $3\text{mm}$ 以上、さらには $5\text{mm}$ 以上とするのが好ましい。

【0033】欠陥の少ないガラス粒子は、酸素欠陥、亀裂、不純物、泡などの欠陥が少ないことにより概ね透明、かつ無色である。欠陥の少ないガラス粒子は、多数の結晶核が生成して結晶の成長が抑制され、平均結晶粒径が小さくなって平均熱膨張係数が大きくなる。欠陥の

少ないガラス粒子は、たとえば、純度のよい原料を使用し、溶融時に電極のカーボンやルツボなどで溶融物が汚れないように注意して完全溶融し、気泡などが内部に導入されないように水中に急冷却することによって得られる。不純物の混入を排除して欠陥の少ないガラス粒子を得るのに、たとえばプラズマトーチを用いる、米国特許第5,171,491号に提案されている溶融方法は好ましい方法である。

【0034】ガラス粒子のコーディエライトへの結晶化は $800^\circ\text{C}$ 以上において始まる。この際、コーディエライト結晶の平均結晶粒径を大きくして骨材の平均熱膨張係数を小さくするように、結晶核が多数生成する $800^\circ\text{C}$ 付近を速やかに昇温して結晶成長が進む温度(約 $1000^\circ\text{C}$ )にまで上げ、結晶が成長する起点となる結晶核の数を少なくするのが好ましい。また、ガラス粒子の結晶化は、結晶化を速やかに完了させるため、 $1100^\circ\text{C}$ 以上、さらには $1250^\circ\text{C}$ 以上で行うのが好ましい。

【0035】ガラス粒子を結晶化すると、 $1000^\circ\text{C}$ 以上で $\alpha$ 型のコーディエライト結晶が生成し、温度が上がるにつれて結晶化が速く進む。 $1250^\circ\text{C}$ 以上では $\alpha$ 型結晶から $\beta$ 型結晶への転移が起きるとともに、 $\beta$ 型のコーディエライト結晶が結晶化する。ここで $\beta$ 型コーディエライト結晶が共存していると、 $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折で $2\theta = 29.633^\circ$ に $\beta$ 型結晶に特有の回折ピークが明確に検出される。骨材中に生成させるコーディエライト結晶は、 $\beta$ 型の方が安定なので、実用上 $\beta$ 型の結晶混在したもの、さらには $\beta$ 型結晶の割合が過半であるものとするのが好ましい。

【0036】ガラス粒子を $1430^\circ\text{C}$ 以上で結晶化してコーディエライト結晶にすると、コーディエライト結晶がムライト結晶と液相に分解して平均熱膨張係数が大きくなる。したがって、結晶化は $1420^\circ\text{C}$ 以下で行うよう管理するのが好ましい。

【0037】結合体の原料とするコーディエライト質骨材の粒径が小さくなると、結晶中の微細な亀裂の存在による熱膨張係数の低減効果が失われて平均熱膨張係数が大きくなる。したがって、微細な亀裂を多く含む粗いコーディエライト質骨材をそのまま結合した方が結合体の平均熱膨張係数を小さくできる。また、原料とするコーディエライト結晶から主としてなる骨材の粒径を選択し、結合体の平均熱膨張係数を制御することもできる。

【0038】本発明のコーディエライト質骨材を原料とし、フィルタなどのコーディエライト質結合体を得るには、たとえば特開平3-88411号に記載されているガラスから結晶化されたコーディエライト質骨材を使用する方法が採用できる。

【0039】特開平3-88411号の方法では、コーディエライト質骨材を砕いて $74 \sim 590\mu\text{m}$ の粒径としたコーディエライト質骨材60重量%、結合部として同じコーディエライト質骨材を砕いた $74\mu\text{m}$ 以下の粒

UNAVAILABLE COPY

13

特開平7-101772

子25重量%、粘土10重量%、常温から高温の使用温度域で焼結体に実用性のある強度を付与するためのβ-スポジュメン粉末(43μm以下)5重量%及び有機結合剤を加えた混合原料を使用する。気孔率が高い焼結体が必要な場合には、さらに焼失することによって気孔を形成するコークス粉末を加えた混合原料を、たとえばアイソスタチックプレスにより円筒状に成形し焼成する。

【0040】このとき、平均熱膨張係数の小さい骨材を80重量%以上含む焼結体であれば、骨材の平均熱膨張係数に近い平均熱膨張係数、すなわち $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、さらには $9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下の平均熱膨張係数を有する焼結体を得られる。上述の混合原料において、気孔率を付与するのに混合されるピッチコークス粉末は焼結体の状態では焼失して存在しない。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されない。なお、例1、2、例8、9、例12、例18~20、例24~28は比較例であり、例3~7、例10、11、例13~17、例21~23は本発明の実施例である。

【0042】【例1~5】

高純度珪砂、低ソーダアルミナ及び高純度マグネシアクリンカーをコーディエライト組成に調合した混合原料を、高シリコニア質溶融鋳造煉瓦(旭硝子社製X-950)を加工して作成したルツボの中に入れ、電気炉中で1時間1700℃に加熱し、溶融した。ルツボを傾け、この溶融物を冷水中に流し込んで急冷却し、ほぼ無色で欠陥が少なく、概ね透明なガラス粒子を得た。

【0043】得られたコーディエライト組成を有するガラス粒子を、篩を用いて粒径が0.15mm以下、0.15~0.3mm、1~2mm、2~5mm及び5mm\*

\*以上である粒径のガラス粒子に分けた。

【0044】各粒径に分けたガラス粒子を電気炉に入れ、200℃/時間で昇温し、1380℃において5時間保持し、コーディエライトに結晶化した骨材を得た。各骨材を砕いて75~150μmの粒径に調整したものに、結合剤としてポリビニルアルコールを加え、500kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形し、各成形体を電気炉に入れ、200℃/時間で昇温し、1420℃において5時間焼成して寸法が40mm×20mm×10mmの焼結体を得た。

【0045】得られた各焼結体を切断加工し、外径5mm、長さ20mmの円柱体とし、室温と1000℃の間の熱膨張特性を調べるとともに、各焼結体の薄片を作って偏光顕微鏡写真を撮り、前述の方法で骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径を調べ、得られた結果を表1にまとめて示した。

【0046】【例8】

結合する骨材の粒径を420~500μmに調整した以外は例5と同じ処方焼結体を作り、焼結体を切断加工して熱膨張測定用の円柱体と薄片を作り、熱膨張特性と平均結晶粒径を調べ、その結果を表1に併せて示した。

【0047】【例7】

砕かない状態の骨材(結晶化ガラス体)の熱膨張特性を調べるため、ルツボ中の溶融物を冷えた鉄板の上に流して厚さ約8mmのコーディエライト組成を有するガラス板とし、このガラス板を例5と同じ条件で熱処理してコーディエライトに結晶化した。この板状の結晶化ガラス体を加工して熱膨張特性測定用の円柱体と薄片を作成し、調べた結果を表1に併せて示した。

【0048】

【表1】

例	ガラス粒子の粒径 mm	平均結晶粒径 μm	平均熱膨張係数 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	ヒステリシスの有無
1	0.15以下	30	19	無し
2	0.15~0.3	40	14	無し
3	1~2	70	9	有り
4	2~5	90	8	有り
5	5以上	130	6.8	有り
6	5以上	400	5	有り
7	厚さ約8mmの板	100	3	有り

【0049】ここで各焼結体の平均熱膨張係数は、円柱体に加工した各焼結体の試料片を、概ね同じ寸法の石英ガラスの円柱体を標準試料として各試料片の室温と1000℃の間の熱膨張変化を測定し、石英ガラスの熱膨張

分を補正して平均熱膨張係数を求めた。この方法による平均熱膨張係数の値は、いずれも $\pm 1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の誤差を含む。

【0050】また、骨材中のコーディエライト結晶の平



BEST AVAILABLE COPY

特開平7-101772

均結晶粒径は、各焼結体及び結晶化ガラスについて、前述の方法により求めた。平均熱膨張係数とヒステリシスの有無についても表1に併せて示した。

【0051】結合体が繰り返し加熱冷却されたときの平均熱膨張係数の変化とヒステリシスの再現性を、例3～5の焼結体について調べた。すなわち、昇降温速度を100℃/分とし、100℃と800℃の間で加熱冷却するサイクルを100回繰り返した。その結果、平均熱膨張係数は8.7～6.8×10<sup>-1</sup>/℃と実質的に変化せず、熱膨張特性におけるヒステリシスは同じ軌跡を繰り返して示した。

\*

例	溶融物の冷却速度 ℃/時間	平均熱膨張係数 ×10 <sup>-1</sup> /℃
8	50	18.1
9	80	18.5
10	350	9.3
11	500	9.5

【0054】【例12～18】

ガラス粒子を結晶化する温度が平均熱膨張係数に与える影響を調べた。すなわち、白金ルツボ中に前述のコーディエライト組成の混合原料を入れ、1800℃で1時間加熱して溶融した。溶融物を冷水中に投入して得た粒径5mm以上のガラス粒子を1000℃、1100℃、1300℃、1350℃、1380℃、1400℃及び1430℃でそれぞれ2時間保持して結晶化した。各骨材を砕いて粒径75～150μmに調整し、例5の処方に準じて作成した焼結体の平均熱膨張係数を測定しその結果を表3に示した。生成結晶相の( )内の結晶相は、※

※X線回折で検出された少ない結晶相である。

【0055】例16の焼結体の平均熱膨張係数が、例5の焼結体の平均熱膨張係数と比べて相対的に大きくなったのは、ガラスの溶融温度が100℃ほど低かったことなどにより、ガラス中に存在している欠陥の数、すなわち結晶核の数が相対的に多くなり、コーディエライト結晶の平均結晶粒径が小さくなったためと考えられる。

【0056】

【表3】

例	ガラス粒子の 結晶化温度℃	焼結体の平均熱膨張 係数×10 <sup>-1</sup> /℃	生成結晶相
12	1000	11.0	α型
13	1100	8.4	α型
14	1300	8.0	β型+ (α型)
15	1350	8.0	β型
16	1380	8.1	β型
17	1400	8.0	β型
18	1430	12.0	β型+ (ムライト)

【0057】【例19～23】

コーディエライト質結合体の主原料とする骨材の粒径が結合体の平均熱膨張係数に及ぼす影響を調べた。すなわち、例5と同じ処方で作成した骨材を砕いて粒径3μm

以下、20～50μm、50～75μm、75～150μm及び200～300μmに調整した。各粒径の骨材を原料として例5と同じ処方で焼結体を作り、各焼結体について平均熱膨張係数を測定し、その結果を表4に示



15

BEST AVAILABLE COPY

特開平7-101772

した。

【0058】表4に示された結果から、結合体の主原料とするコーディエライト質骨材の粒径を変えることによって結合体の平均熱膨張係数を調整できることが分かる。また、結合体の平均熱膨張係数を $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下とするためには、骨材の平均粒径（平均結晶粒径は\*

\*必ず骨材の平均粒径より小さい）が $50 \mu\text{m}$ より大きいものを使用する必要があることが分かる。

【0059】

【表4】

例	骨材粒子の粒径 $\mu\text{m}$	平均熱膨張係数 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$
19	3以下	20
20	20~50	16.0
21	50~75	9.5
22	75~150	7.0
23	200~300	5.5

【0060】【例24~28】

コーディエライト組成の混合原料を黒鉛電極を備えた電気炉中で溶融し、溶融物を水中に投入して得られた灰色の酸素欠陥を含むガラス粒子を得た。このガラス粒子を砕いて分級し、 $0.075 \sim 0.15 \text{ mm}$ 、 $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ 、 $1 \sim 2 \text{ mm}$ 、 $5 \sim 10 \text{ mm}$ 、 $20 \sim 30 \text{ mm}$ の粒径に調整した。各ガラス粒子を例1~5に準じた処方で結晶化し、さらに焼結体としたものの平均熱膨張係数を測定した結果を表5に示した。

※色の骨材になったが、得られた骨材中のコーディエライト結晶の平均結晶粒径はいずれも数 $\mu\text{m}$ 程度と小さく、焼結体の平均熱膨張係数はいずれも $18 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ より大きくなった。その理由は、ガラス粒子中にある多数の欠陥が結晶核となってコーディエライトの平均結晶粒径が小さくなったためである。

【0062】

【表5】

【0061】ガラス粒子の灰色は結晶化の際に消えて無※

例	ガラス粒子の粒径 $\text{mm}$	焼結体の平均熱膨張係数 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$
24	$0.075 \sim 0.15$	19.0
25	$0.5 \sim 1$	19.2
26	$1 \sim 2$	19.6
27	$5 \sim 10$	19.2
28	$20 \sim 30$	19.6

【0063】図1は、例3で得られた本発明のコーディエライト質焼結体と、例28で得られた従来のコーディエライト質焼結体の室温と $1000^{\circ}\text{C}$ の間の熱膨張特性を比較したグラフであり、例3のコーディエライト質焼結体では、昇温時と降温時の熱膨張曲線の間でヒステリシスを示し、平均熱膨張係数が顕著に小さかった。他方、例28のコーディエライト質焼結体では、ヒステリシスが認められず、平均熱膨張係数が大きかった。

【0064】

【発明の効果】本発明のコーディエライト質骨材及びその結合体は、結晶の組織に配向性がなくても、コーディエライト結晶粒子の平均結晶粒径が $50 \mu\text{m}$ 以上、好ま

しくは $80 \mu\text{m}$ 以上となっていることにより、室温と $1000^{\circ}\text{C}$ の間における平均熱膨張係数が $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、さらには $8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下と小さくなる。これにより、厚肉としても平均熱膨張係数が小さく耐熱衝撃抵抗の優れた結合体となる。この熱膨張特性におけるヒステリシスは、加熱冷却の繰り返しに対しても安定なので、熱交換器や高温ガス用フィルタなど、繰り返し熱衝撃や熱サイクルを受ける用途の材料に適している。

【0065】また、コーディエライト質骨材の粒径を変えて結合体の熱膨張係数を調整できるので、他の材料との複合化に際して傾斜した熱膨張を示す複合材料とすることもできる。また、コーディエライト組成の溶融物を

BEST AVAILABLE COPY

特開平7-101772

急速に冷却してガラス体とし、そのまま結晶化すると、厚肉であっても、顕著に小さい平均熱膨張係数を有する結晶化ガラス体を得られる。さらに、平均熱膨張係数が $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下の骨材又はその結合体を得ることもでき、弾性率が小さく非常に優れた耐熱衝撃性を有する高温用途向けの材料が提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるコーディエライト質焼結体（結合体）と従来のコーディエライト質焼結体（結合体）の室温と $1000^{\circ}\text{C}$ の間の熱膨張特性を比較して示すグラフ。